

# Surfactant mixture preparation, for use in e.g. detergent, cosmetic or pharmaceutical formulations, comprises reacting oligoglycoside with alpha-halocarboxylic acid in alkaline aqueous medium

**Patent Number : DE10122255**

*International patents classification : A61K-007/06 C07H-001/00 C11D-001/06 C11D-001/83 A61K-007/11 C07H-015/04 C07H-015/08 C11D-001/825*

**• Abstract :**

DE10122255 C NOVELTY - Production of surfactant mixtures (I) involves reacting an aqueous solution of alkyl and/or alkenyl oligoglycoside(s) (II) with an alpha-halocarboxylic acid (or its salt or ester) (III) in presence of alkali.

USE - The oligoglycoside-ether carboxylic acid mixtures (I) are useful in surfactant preparations such as detergents, rinses, household cleaners or cosmetic and/or pharmaceutical preparations (e.g. oral and tooth care compositions, hair lotions or shampoos, bubble baths, shower compositions, creams, gels, lotions, alcoholic or aqueous alcoholic solutions or emulsions). The surfactant preparations optionally contain other components such as consistency modulators, thickeners, superfatting agents, stabilizers, silicones, fats, waxes, lecithins, phospholipids, antioxidants, deodorants, antiperspirants, anti dandruff agents, swelling agents, tyrosine inhibitors, hydrotropes, solubilizers, preservatives, perfume oils, dyes and/or other surfactants.

ADVANTAGE - The process is simpler, cheaper and more environmentally friendly than prior art methods using organic solvents. (I) is obtained in high yield, without the need for removal of water. (I) can be incorporated directly in cosmetic formulations, without the need for removal of organic solvents. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE10122255 C1 20021107 DW2002-78 C11D-001/83 4p \* AP: 2001DE-1022255 20010508

**WO200290369** A2 20021114 DW2003-02 C07H-001/00 Ger AP: 2002WO-EP04694 20020427 DSNW: BR ID JP KR MX US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR  
EP1436306 A2 20040714 DW2004-46 C07H-001/00 Ger FD:  
Based on WO200290369 AP: 2002EP-0735317 20020427;  
2002WO-EP04694 20020427 DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

**US20040136939** A1 20040715 DW2004-47 A61K-007/06 AP: 2002WO-EP04694 20020427; 2003US-0476593 20031031

JP2004532319 W 20041021 DW2004-69 C11D-001/06 23p FD:  
Based on WO200290369 AP: 2002JP-0587447 20020427;  
2002WO-EP04694 20020427

Priority n° : 2001DE-1022255 20010508

Covered countries : 26

Publications count : 5

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG

(BEHL/) BEHLER A

(FOLG/) FOLGE A

(SCHM/) SCHMID K H

Inventor(s) : BEHLER A; FOLGE A; SCHMID K; SCHMID KH

**• Accession codes :**

Accession N° : 2002-714689 [78]

Sec. Acc. n° CPI : C2002-202825

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-V01 A12-W12C  
B04-B01B B04-C02 B04-C02X B04-C03D  
B04-D01 B05-B01B B05-B01P B10-A07  
B11-C01C B12-M03 B12-M05 B12-M06  
B12-M09 B14-R01 B14-R02 B14-S08 D08-  
A D08-B03 D08-B09A2 D08-B13 D11-  
A01A D11-A03B D11-B D11-B11 D11-  
B12 D11-B16 D11-B23 E05-E02 E05-E03  
E05-G09D E07-A02 E10-A07 E10-C04J2U  
Derwent Classes : A96 A97 B07 D21 D25  
E13

Compound Numbers : RA0120-K RA0120-  
Q RA0120-M RA0121-K RA0121-Q  
RA0121-M RA01PM-K RA01PM-M  
RA01IK-K RA01IK-M RA04V6-K  
RA04V6-M RA08SW-K RA08SW-M  
R11906-K R11906-Q R11906-M  
RA0RWQ-K RA0RWQ-Q RA0RWQ-M  
0076-64701-K 0076-64701-Q 0076-64701-  
M 0076-64702-K 0076-64702-Q 0076-  
64702-M RA00JW-K RA00JW-M R11906-  
K R11906-Q R11906-M RA0RWQ-K  
RA0RWQ-Q RA0RWQ-M 0076-64701-K  
0076-64701-Q 0076-64701-M 0076-64702-  
K 0076-64702-Q 0076-64702-M RA00JW-  
K RA00JW-M

**• Update codes :**

Basic update code :2002-78

Equiv. update code :2003-02; 2004-46;  
2004-47; 2004-69



**Others :****Technology Abstract****TECHNOLOGY FOCUS****ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials:**

*The oligoglycosides (II) are of formula R1O-(G)p (II').*

*R1 = 4-22C alkyl and/or alkenyl;*

*G = 5-6C sugar residue; and*

*p = 1-10.*

*(III) is sodium monochloroacetate.*

*Preferred Process: The molar ratio of (II) to*

*(III) is 1:0.5-3.5 (preferably 1:1-2) and the*

*molar ratio of alkali to (III) is 1:0.5-1.5*

*(preferably 1:1-1.3). The aqueous solution*

*contains at most 70 wt. % (II) (based on the*

*active component content). Reaction is carried*

*out at 50-100 degrees C, preferably in the*

*absence of additional solvents.*

**Keyword Index Terms**

*[1] 184592-0-0-0-CL; 184614-0-0-0-CL; 6784-0-1-0-CL; 6784-0-1-0-ST; 0076-64701-CL; 0076-64701-ST; 0076-64702-CL; 0076-64702-ST; 184612-0-0-0-CL; 184599-0-0-0-CL; 184624-0-0-0-CL; 184619-0-0-0-CL; 99222-0-0-0-CL*

**UP4**

*2002-12*

**UE4**

*2003-01; 2004-07; 2004-10*



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/090369 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07H 1/00,  
15/04, 15/08

SCHMID, Karl, Heinz [DE/DE]; Stifterstr. 10, 40822  
Mettmann (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Hagebotten-  
weg 23, 40764 Langenfeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04694

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, ID, JP, KR, MX,  
US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2002 (27.04.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:  
101 22 255.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & Co. KG  
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ans-  
gar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, 46240 Bottrop (DE).



WO 02/090369 A2

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACE ACTIVE AGENT MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of surface active agent mixtures containing alkyl/ and/or alkenyl oligoglycoside/ether carboxylic acids. The invention is characterized in that an aqueous solution from at least one alkyl and/or alkenyl oligoglycoside is reacted in the presence of alkali with an  $\omega$ -halogen carboxylic acid, its salts or ester.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird Verfahren zur Herstellung von Alkyl/ und/oder Alkenyloligoglycosid/Ethercarbon-säuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer  $\Omega$ -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

## Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit  $\omega$ -Halogen-carbonsäuren, deren Salze oder Ester in Gegenwart von Alkali.

### Stand der Technik

Die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren erfolgt bekanntlich durch Umsetzung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit Halogen-carbonsäuren im alkalischen Medium. Da Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside im geschmolzenen Zustand sehr hohe Viskositäten aufweisen, ist bei der Umsetzung der Zusatz geeigneter Lösungsmittel erforderlich. Im allgemeinen werden organische, aprotische Lösungsmittel verwendet, so dass eine Hydrolyse der Halogen-carbonsäuren bzw. deren Salze oder Ester vermieden wird. In der internationalen Patentanmeldung WO 97/42299 wird die Umsetzung mit Toluol als Lösungsmittel beschrieben. Hierbei wird zunächst eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mittels Toluol als Schleppmittel entwässert, um eine Hydrolyse des eingesetzten Natriumchloracetats zu verhindern, und anschliessend die Carboxylierung in Toluol durchgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat nun darin bestanden, ein einfacheres und kostengünstigeres Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren zur Verfügung zu stellen, bei dem auf die Entwässerung der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Lösung verzichtet werden kann und die Umsetzung mit  $\omega$ -Halogen-carbonsäuren, deren Salze oder Ester zu Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren ohne Zusatz organischer Lösungsmittel in guten Ausbeuten möglich ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid in Gegenwart von Alkali mit einer  $\omega$ -Halogen-carbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Ethercarbonsäuren durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden mit  $\omega$ -Halogen-carbonsäuren, deren Salzen oder Ester und Alkali in guten Ausbeuten herstellen lassen, ohne dass es einer Entwässerung bedarf. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum Stand der Technik nicht nur umweltfreundlicher aufgrund von Vermeidung organischer Lösungsmittel, sondern darüber hinaus ebenfalls kostengünstiger und einfacher in der Durchführung. Besonders vorteilhaft ist, dass die so erhaltenen Tensidgemische direkt in kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden können, ohne dass organische Lösungsmittel kostenintensiv entfernt werden müssen.

### Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) eingesetzt,



in der  $\text{R}^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in **Starch/Stärke** **45**, 281 (1993), B.Salka in **Cosm.Toil.** **108**, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in **SÖFW-Journal** Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyl-

oligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

#### Alkylierungsmittel

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden  $\omega$ -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester eingesetzt. Als  $\omega$ -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester kommen erfindungsgemäss alle derartigen aus der Literatur bekannten Verbindungen in Frage. Vorzugsweise wird Kalium- oder Natriummonochloracetat (MCA) eingesetzt.

#### Verfahren

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische wird eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden, vorzugsweise C<sub>12/14</sub>-Alkylpolyglucoside, in einem Rührbehälter vorgelegt. Diese wässrige Lösung enthält höchstens 70, vorzugsweise 20 bis 65 und insbesondere 50 bis 60 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Lösung auf 50 bis 100, vorzugsweise 60 bis 85 und insbesondere 80 °C erhitzt und anschließend Alkali zugegeben. Unter Alkali werden im Sinne der Erfindung feste Alkalihydroxide oder Alkalicarbonate oder in Wasser gelöstes Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid oder Alkalicarbonat verstanden. Vorzugsweise wird festes Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, wie beispielsweise NaOH Prills eingesetzt.



Nach 1 bis 4, vorzugsweise 1 Stunde Rührzeit (leichter Temperaturanstieg bis zu 90 °C) wird die  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriumchloracetat (MCA), zugegeben und solange bei 50 bis 100, vorzugsweise 80 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten  $\omega$ -Halogencarbonsäure erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge Alkalihalogenid, vorzugsweise Natriumchlorid. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung setzt man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid mit der  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriummonochloracetat (MCA), im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 2 um. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wählt man ein Molverhältnis Alkali :  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,3. Die Umsetzung erfolgt ohne Zugabe organischer Lösungsmittel.

Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 und insbesondere 3 bis 5 Stunden erhält man eine Ausbeute von 30 bis 100 % Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren bezogen auf die eingesetzte Menge Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside.

Die erfindungsgemäß hergestellten Tensidgemische enthalten vorzugsweise 50 bis 70 Gew. %, insbesondere 10 bis 45 Gew. % an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid- Ethercarbonsäuren sowie 0 bis 50 Gew. %, insbesondere 5 bis 30 Gew. % an unumgesetzten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid.

Der zu 100 Gew. % fehlende Rest des Tensidgemisches wird vorzugsweise aus sich bildendem Alkalihalogenid und aus der Halogencarbonsäure freiwerdender Carbonsäure sowie Wasser gebildet.

Falls gewünscht, kann in einem anschließenden Verfahrensschritt durch herkömmliche Trocknungsverfahren, bevorzugt Gefriertrocknung, Wasser entzogen werden, so dass man ein trockenes Pulver des erfindungsgemäß hergestellten Tensidgemisches mit einem Restwassergehalt von maximal 5 Gew. %, bevorzugt maximal 3 Gew. % und besonders bevorzugt maximal 1 Gew. % - bezogen auf das getrocknete Tensidgemisch - erhält.

### **Gewerbliche Anwendbarkeit**

Die erfindungsgemässen Tensidgemische können durch Zusatz von Wasser auf beliebige Konzentrationen eingestellt werden, wobei der Wassergehalt 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80 und insbesondere 40 bis 70 Gew.-% betragen kann.

Das erfindungsgemässe Tensidgemisch kann in oberflächenaktiven Zubereitungen, wie beispielsweise Wasch- und Spülmittel, Haushaltsreiniger sowie kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen eingesetzt werden. Diese oberflächenaktiven Zubereitungen können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Perlglanzwaxse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Siliconverbindungen, Fette, Waxse, Lecithine, Phospholipide, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Quellmittel, Tyrosininhibitoren, Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel,

Parfümöle, Farbstoffe, weitere Tenside und dergleichen enthalten. Als kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen kommen beispielsweise Mund- und Zahnpflegemittel, Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen und Emulsionen in Frage.

## Beispiele

---

### Beispiel 1: Herstellung der Tensidmischung 1

24,41 kg (0,029 kmol) Plantacare 1200 UP ( $C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosid), enthaltend 50 Gew.-%  $C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosid, werden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 1,51 kg (0,0377 kmol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 90 °C kommt. Anschliessend werden 4,39 kg (0,0377 kmol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 80 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:

freies, nicht umgesetztes APG:	15,3 %
NaCl:	4,3 %
Glykolsäure:	2,8 %
Trockenrückstand:	51,7 %
$C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosidethylcarboxylat:	29,3 %

### Beispiel 2: Herstellung der Tensidmischung 2:

673,3 g (0,8 mol) Plantacare 1200 UP ( $C_{12/14}$  Alkylpolyglucosid), enthaltend 50 Gew.-%  $C_{12/14}$ - Alkylpolyglucosid, werden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 96,0 kg (2,4 mol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 105°C kommt. Anschliessend werden 279,6 g (2,4 mol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 90 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:

freies, nicht umgesetztes APG:	15,8 %
NaCl:	13,5 %
Glykolsäure:	5,7 %
Trockenrückstand:	67,9 %
$C_{12/14}$ Alkylpolyglucosidmethylcarboxylat:	28,9 %

**Patentansprüche**

---

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid in Gegenwart von Alkali mit einer  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester Natriummonochloracetat einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid mit einer  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 umsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einer  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 umsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein Molverhältnis Alkali :  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 wählt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein Molverhältnis Alkali : einer  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester 1 : 1 bis 1 : 1,3 wählt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C durchführt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man keine weiteren Lösungsmittel zusetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung höchstens 70 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt – enthält.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Umsetzungsprodukt der wässrigen Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer  $\omega$ -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester nachfolgend bis auf einen Restwassergehalt von maximal 5 Gew.% trocknet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2002/090369 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07H 1/00,  
15/04, 15/08

SCHMID, Karl, Heinz [DE/DE]; Stifterstr. 10, 40822  
Mettmann (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Hagebutten-  
weg 23, 40764 Langenfeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/004694

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2002 (27.04.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, ID, JP, KR, MX,  
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 22 255.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & Co. KG  
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 6. Mai 2004

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar  
[DE/DE]; Siegfriedstraße 80, 46240 Bottrop (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

WO 2002/090369 A3

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACE ACTIVE AGENT MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of surface active agent mixtures containing alkyl/ and/or alkenyl oligoglycoside/ether carboxylic acids. The invention is characterized in that an aqueous solution from at least one alkyl and/or alkenyl oligoglycoside is reacted in the presence of alkali with an  $\omega$ -halogen carboxylic acid, its salts or ester.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird Verfahren zur Herstellung von Alkyl/ und/oder Alkenyloligoglycosid/Ethercarbon-säuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer  $\omega$ -Halogen-carbonsäure, deren Salz oder Ester Umsetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/04694

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07H1/00 C07H15/04 C07H15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 179 201 A (KUD ALEXANDER ET AL) 12 January 1993 (1993-01-12) claim 2	1-11
A	US 4 806 275 A (JOHNSON DONALD L ET AL) 21 February 1989 (1989-02-21) column 4, line 41 - line 46	1-11
A	WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13 November 1997 (1997-11-13) cited in the application page 8, line 3 - line 5 page 9, line 1 - line 9	1-11
A	US 5 908 928 A (SALKA BARRY A ET AL) 1 June 1999 (1999-06-01) column 4, line 37 - line 49	1-11
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2002

Date of mailing of the international search report

26/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gohlke, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04694

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 24538 A (HENKEL KGAA ;HENKEL CORP (US)) 20 May 1999 (1999-05-20) page 8, line 18 -page 9, line 4 -----	1-11
A	US 4 599 188 A (LLENADO RAMON A) 8 July 1986 (1986-07-08) abstract -----	1-11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04694

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5179201	A	12-01-1993	DE 4015655 A1	21-11-1991
			CA 2042088 A1	17-11-1991
			DE 59106886 D1	21-12-1995
			EP 0457155 A2	21-11-1991
			JP 4244094 A	01-09-1992
US 4806275	A	21-02-1989	EP 0280715 A1	07-09-1988
			WO 8801640 A1	10-03-1988
WO 9742299	A	13-11-1997	AU 2668297 A	26-11-1997
			BR 9708918 A	03-08-1999
			CA 2251376 A1	13-11-1997
			EP 0904346 A1	31-03-1999
			JP 2000509713 T	02-08-2000
			WO 9742299 A1	13-11-1997
			US 5908928 A	01-06-1999
US 5908928	A	01-06-1999	AU 1297199 A	31-05-1999
			WO 9924538 A1	20-05-1999
			AU 2668297 A	26-11-1997
			BR 9708918 A	03-08-1999
			CA 2251376 A1	13-11-1997
			EP 0904346 A1	31-03-1999
			JP 2000509713 T	02-08-2000
			WO 9742299 A1	13-11-1997
WO 9924538	A	20-05-1999	US 5908928 A	01-06-1999
			AU 1297199 A	31-05-1999
			WO 9924538 A1	20-05-1999
US 4599188	A	08-07-1986	AT 25104 T	15-02-1987
			CA 1209010 A1	05-08-1986
			DE 3275201 D1	26-02-1987
			EP 0070076 A2	19-01-1983
			JP 1811311 C	27-12-1993
			JP 3011811 B	18-02-1991
			JP 58186429 A	31-10-1983

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04694

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07H1/00 C07H15/04 C07H15/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 179 201 A (KUD ALEXANDER ET AL) 12. Januar 1993 (1993-01-12) Anspruch 2	1-11
A	US 4 806 275 A (JOHNSON DONALD L ET AL) 21. Februar 1989 (1989-02-21) Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 46	1-11
A	WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13. November 1997 (1997-11-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 9, Zeile 1 - Zeile 9	1-11
A	US 5 908 928 A (SALKA BARRY A ET AL) 1. Juni 1999 (1999-06-01) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 49	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gohlke, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04694

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 24538 A (HENKEL KGAA ;HENKEL CORP (US)) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 8, Zeile 18 -Seite 9, Zeile 4 ---	1-11
A	US 4 599 188 A (LLENADO RAMON A) 8. Juli 1986 (1986-07-08) Zusammenfassung -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04694

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5179201 A	12-01-1993	DE 4015655 A1 CA 2042088 A1 DE 59106886 D1 EP 0457155 A2 JP 4244094 A	21-11-1991 17-11-1991 21-12-1995 21-11-1991 01-09-1992
US 4806275 A	21-02-1989	EP 0280715 A1 WO 8801640 A1	07-09-1988 10-03-1988
WO 9742299 A	13-11-1997	AU 2668297 A BR 9708918 A CA 2251376 A1 EP 0904346 A1 JP 2000509713 T WO 9742299 A1 US 5908928 A	26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997 01-06-1999
US 5908928 A	01-06-1999	AU 1297199 A WO 9924538 A1 AU 2668297 A BR 9708918 A CA 2251376 A1 EP 0904346 A1 JP 2000509713 T WO 9742299 A1	31-05-1999 20-05-1999 26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997
WO 9924538 A	20-05-1999	US 5908928 A AU 1297199 A WO 9924538 A1	01-06-1999 31-05-1999 20-05-1999
US 4599188 A	08-07-1986	AT 25104 T CA 1209010 A1 DE 3275201 D1 EP 0070076 A2 JP 1811311 C JP 3011811 B JP 58186429 A	15-02-1987 05-08-1986 26-02-1987 19-01-1983 27-12-1993 18-02-1991 31-10-1983